

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) *N° de publication* :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.208.874

(21) *N° d'enregistrement national* :
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

73.42234

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

(22) Date de dépôt

27 novembre 1973, à 16 h 30 mn.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande.....

B.O.P.I. — «Listes» n. 26 du 28-6-1974.

(51) Classification internationale (Int. Cl.)

C 07 c 47/22; C 07 c 57/04.

(71) Déposant : Société dite : SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R. S.P.A., résidant en Italie.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

(54) Procédé amélioré de production d'acroléine et d'acide acrylique.

(72) Invention de :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en Italie le 30 novembre 1972,
n. 32.281 A/72 au nom de la demanderesse.*

La présente invention concerne un procédé amélioré de production d'acroléine et d'acide acrylique.

On sait déjà dans la technique antérieure que l'on peut produire l'acroléine par oxydation catalytique de propylène en phase gazeuse avec de l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène moléculaire.

On sait également que l'on peut préparer l'acide acrylique par voie catalytique en phase vapeur à partir du propylène en oxydant d'abord le propylène en acroléine, en séparant l'acroléine ainsi préparée et en oxydant ensuite l'acroléine en acide acrylique.

On sait également que l'on peut préparer l'acide acrylique en phase vapeur par oxydation catalytique directe de propylène et recyclage de l'acroléine formée comme sous-produit dans le réacteur d'oxydation.

Dans ce dernier cas, le mélange soumis à l'oxydation est constitué de propylène et d'acroléine.

On utilise normalement comme catalyseurs pour les oxydations décrites plus haut diverses combinaisons de cobalt, molybdène, arsenic, étain, tellure, manganèse, nickel, bismuth, phosphore, bore, fer, vanadium, rhénium, tungstène, zinc ou antimoine, soit à l'état d'oxydes, soit à l'état de dérivés contenant au moins deux des métaux mentionnés plus haut et de l'oxygène.

Cependant, ces procédés se caractérisent en ce que la conversion des réactifs n'est jamais complète et que des sous-produits sont également formés en quantités appréciables, en particulier des produits d'oxydation totale, tels que l'eau et le dioxyde de carbone.

Ceci conduit naturellement à un taux de conversion assez faible des réactifs et à de médiocres sélectivités pour les produits désirés, qui varient largement en fonction du type de catalyseur utilisé et des conditions opératoires.

La demanderesse a découvert selon l'invention que l'on pouvait considérablement améliorer le taux de conversion et la sélectivité dans les procédés selon lesquels on oxyde par voie catalytique le propylène ou l'acroléine, ou un mélange de ces deux composés, en phase vapeur.

L'invention est essentiellement basée sur la découverte de l'effet favorable du méthanol sur les valeurs du taux de conversion et de la sélectivité dans l'oxydation catalytique de propylène et d'acroléine.

Le procédé de l'invention se caractérise donc essentiellement par l'introduction de petites quantités de méthanol simultanément avec le propylène ou l'acroléine, ou leur mélange, dans le réacteur dans lequel on réalise l'oxydation catalytique de ces substances en phase gazeuse.

Il n'est pas souhaitable que le méthanol soit présent en quantité dépassant 1 % en volume par rapport au mélange gazeux total, soit parce qu'on n'obtient aucun avantage appréciable pour le rendement de la réaction dans ce cas, soit parce que les catalyseurs d'oxydation du propylène et de l'acroléine sont normalement inhibés par la présence de méthanol en quantités dépassant celle indiquée plus haut.

Par ailleurs, il n'est pas souhaitable que la teneur en méthanol diminue jusqu'à des valeurs inférieures à 0,01 % en volume par rapport au mélange gazeux total, car on n'obtient pas d'avantages notables dans ce cas.

On doit également noter que le comportement du méthanol est unique, car d'autres alcools, tels que l'éthanol, n'ont aucun effet favorable sur le taux de conversion des réactifs et la sélectivité pour les produits désirés lorsqu'on les introduit dans le réacteur d'oxydation catalytique du propylène et de l'acroléine.

Le mécanisme de l'action du méthanol utilisé selon l'invention reste indéterminé.

En tout état de cause, bien que la demanderesse ne veuille être liée en aucun cas par une quelconque théorie, il semble que le méthanol utilisé dans les concentrations indiquées plus haut inhibe notablement les réactions conduisant à la formation de sous-produits et favorise également celles conduisant à la formation d'acroléine et d'acide acrylique.

On peut utiliser selon l'invention les catalyseurs habituellement employés dans la préparation de l'acroléine par oxydation du propylène et de l'acide acrylique par oxydation de l'acroléine ou du propylène, ou de leurs mélanges.

Ainsi, l'influence favorable du méthanol sur le taux de conversion et la sélectivité du procédé décrit s'exerce régulièrement avec les diverses combinaisons de cobalt, molybdène, arsenic, étain, tellure, manganèse, nickel, bismuth, phosphore, bore, fer, vanadium, rhénium, tungstène, zinc ou antimoine, à l'état d'oxydes ou de dérivés contenant au moins deux de ces métallo et de l'oxygène.

Les catalyseurs que l'on prépare par des méthodes connues peuvent être utilisés selon la technique du lit fixe ou en mouvement ou encore du lit fluidisé.

Le méthanol peut être envoyé sur le catalyseur séparément ou en mélange avec les gaz réactifs.

La pression est habituellement maintenue à la pression atmosphérique mais on peut également réaliser l'opération sous des pressions atteignant 5 atmosphères.

Par ailleurs, on maintient la température entre 320 et 450°C environ et, de préférence, entre 350 et 420°C environ.

Dans ces conditions, on obtient les meilleurs résultats en maintenant des temps de contact dans le réacteur compris entre 0,1 et 6 s et, de préférence, entre 1 et 4 s environ.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en 10 limiter la portée.

EXEMPLE 1

Pour préparer un catalyseur, on dissout 4,748 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 50 ml d'eau dans un bêcher, et on ajoute alors 4,316 g d'heptamolybdate d'ammonium en solution dans 100 ml d'eau et 0,343 g de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ en 15 solution dans 50 ml d'eau.

On ajuste le pH à 8-9 par addition d'une solution d'ammonium (concentration 32 %) et on ajoute ensuite 3 g de nitrate d'ammonium.

Après évaporation à siccité au bain-marie et séchage pendant 2 h à 130°C, on active le résidu.

20 Dans ce but, on porte progressivement la température à 400°C, à raison de 50°C/h, et on la maintient à cette valeur pendant 4 h.

On broie le catalyseur ainsi préparé et on le tamise pour séparer la fraction dont le diamètre des particules est compris entre 50 et 200 microns.

25 On introduit 3 ml de cette fraction dans un réacteur d'acier de diamètre intérieur 12 mm.

En opérant selon la technique du lit fixe à une température de 400°C, et pendant un temps de contact de 2,5 s, on fait passer un mélange gazeux contenant 3,55 % en volume d'acroléine, 0,3 % de méthanol, et 10 % d'oxygène, 30 le reste étant de l'azote.

Le gaz de réaction obtenu a la composition suivante :

- 0,55 % d'acroléine
- 2,77 % d'acide acrylique
- 0,63 % d'un mélange de CO et CO_2

35 On obtient ainsi un taux de conversion de 85 % de l'acroléine avec une sélectivité (par rapport à l'acroléine ayant réagi) pour l'acide acrylique de 93,2 %.

EXEMPLE 2

En utilisant le même catalyseur que dans l'exemple 1 et dans les mêmes conditions opératoires, mais en l'absence de méthanol, on obtient un taux de conversion de l'acroléine de 78 % et une sélectivité pour l'acide acrylique de 80 %.

EXEMPLE 3

Pour préparer un catalyseur, on dissout 4,211 g de tellure métallique pulvérulent dans 20 ml d'acide nitrique à 65 % à 60°C.

On ajoute 17,656 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en dissolution dans 100 ml de H_2O à la solution ainsi obtenue ; on ajoute alors au produit obtenu une solution de 29,081 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 2,00 g de nitrate d'ammonium dans 100 ml de H_2O .

Après évaporation à siccité au bain-marie, on active le résidu.

Dans ce but, l'on porte d'abord la température à 240°C, on la maintient à cette valeur pendant 2 h, puis on la porte à 420°C et on la maintient à cette valeur pendant 1 h.

On broie le catalyseur ainsi préparé, on le tamise pour séparer la fraction dont le diamètre de particules est compris entre 100 et 200 microns.

On introduit 3 ml de cette fraction dans un réacteur d'acier d'un diamètre intérieur 12 mm.

En opérant selon la technique du lit fixe à une température de 420°C et avec un temps de contact de 4 s, on fait passer un mélange gazeux constitué de 8 % en volume de propylène et 0,1 % de méthanol, le reste étant de l'air.

On obtient un taux de conversion du propylène de 90,5 % et une sélectivité (par rapport au propylène ayant réagi) de 46,5 % pour l'acroléine et 24,6 % pour l'acide acrylique.

EXEMPLE 4

En utilisant le même catalyseur que dans l'exemple 3 et les mêmes conditions opératoires, mais en opérant en l'absence de méthanol, on obtient un taux de conversion du propylène de 85,7 %, et une sélectivité par rapport au propylène ayant réagi de 46,1 % pour l'acroléine et 22,2 % pour l'acide acrylique.

EXEMPLE 5

On introduit dans un réacteur d'acier de diamètre intérieur 12 mm, 3 ml de la fraction dont le diamètre de particules est compris entre 50 et 200 microns du catalyseur préparé dans l'exemple 3.

En opérant selon la technique du lit fixe à une température de 390°C et avec un temps de contact de 3,5 s., on fait passer un mélange gazeux constitué de 3% de propylène, 2,5% d'acroléine et 0,1% de méthanol, le reste étant de l'air. Le gaz de réaction obtenu a la composition suivante :

5 - 0,7% de propylène
- 2,5% d'acroléine
- 3,7% d'acide acrylique
- 8,1% de CO₂
- 2,7% de CO

10 On obtient ainsi un taux de conversion du propylène de 91,2% avec une sélectivité par rapport au propylène ayant réagi de 50,5% pour l'acide acrylique.

EXEMPLE 6

15 En utilisant le même catalyseur que dans l'exemple 5 et les mêmes conditions opératoires, mais en opérant en l'absence de méthanol, on obtient un taux de conversion du propylène de 87,3% et une sélectivité pour l'acide acrylique de 47,8% par rapport au propylène ayant réagi.

EXEMPLE 7

20 On dissout 1,276 g de tellure métallique pulvérulent dans 20 ml d'acide nitrique à 86%.

On évapore la solution à siccité, on reprend le produit obtenu dans 50 ml d'eau et on ajuste le pH de la solution à 8 par addition de 32% en poids de NH₄OH.

25 On ajoute alors à la solution 5,297 g de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O en solution dans 100 ml de H₂O. Enfin, on ajoute également 5,821 g de Co(NO₃)₂·6H₂O en solution dans 80 ml de H₂O.

Après évaporation à siccité au bain-marie et séchage pendant 2 h à 130°C, on active le résidu.

30 Dans ce but, on augmente progressivement la température à 400°C à raison de 50°C/h et on la maintient à cette valeur pendant 4 h.

On broie le catalyseur ainsi préparé et on le tamise pour séparer la fraction dont le diamètre de particules est compris entre 100 et 200 μ .

35 On introduit 3 ml de cette fraction dans un réacteur d'acier de diamètre intérieur 12 mm.

En opérant selon la technique du lit fixe à une température de 400°C avec un temps de contact de 2,5 s., on fait passer un mélange gazeux de 8,5% de propylène et 0,1% de méthanol, le reste étant de l'air.

On obtient un taux de conversion du propylène de 68,6% et une sélectivité de 41,3% pour l'acroléine par rapport au propylène ayant réagi.
EXEMPLE 8

En utilisant le même catalyseur que dans l'exemple 7 et les 5 mêmes conditions opératoires, mais en opérant en l'absence de méthanol, on obtient un taux de conversion du propylène de 65,3% et une sélectivité pour l'acroléine de 36,8% par rapport au propylène ayant réagi.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de production d'acroléine à partir de propylène et d'acide acrylique à partir de propylène et d'acroléine ou de leurs mélanges par réaction d'un mélange gazeux contenant ces réactifs et de l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène moléculaire, en présence d'un catalyseur d'oxydation, caractérisé en ce que le mélange gazeux contient du méthanol en quantité de 0,01 à 1% du volume du mélange gazeux total et en ce que l'opération est mise en oeuvre à une température comprise entre 320 et 450°C environ, sous une pression comprise entre 1 et 5 atmosphères environ et avec des temps de contact compris entre 0,1 et 6 s.
- 5 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'opération est effectuée à une température comprise entre 350 et 420°C environ.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'opération est réalisée à pression atmosphérique.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'opération est réalisée avec des temps de contact compris entre 1 et 4 s environ.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'opération est réalisée avec des catalyseurs d'oxydation constitués de combinaisons de cobalt, molybdène, arsenic, étain, tellure, manganèse, nickel, bismuth, phosphore, bore, fer, vanadium, rhénium, tungstène, zinc et antimoine, soit à l'état d'oxydes, soit à l'état de dérivés contenant au moins deux de ces métaux et de l'oxygène.
- 20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.